

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

EV689312578US

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 novembre 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/096903 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08K 3/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/001013

(22) Date de dépôt international : 27 avril 2004 (27.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/05165 28 avril 2003 (28.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MATHIEU, Olivier [FR/FR]; 8, La Grande Terre, F-69970 Marennes (FR). ECHALIER, Bruno [FR/FR]; 13, boulevard du Montparnasse, F-75006 Paris (FR). LOUSTEAU, Bertrand [FR/FR]; 11, rue Coustou, F-75018 Paris (FR).

(74) Mandataire : VALENTINO, Cédric; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2004/096903 A2

(54) Title: THERMOPLASTIC MATERIAL COMPRISING NANOMETRIC LAMELLAR COMPOUNDS

(54) Titre : MATERIAU THERMOPLASTIQUE COMPRENANT DES COMPOSES LAMELLAIRES NANOMETRIQUES

(57) Abstract: The invention relates to materials comprising a thermoplastic matrix and at least particles based on phosphate of zirconium, titanium, cerium and/or silicon in the form of nanometric lamellar compounds having a shape factor of less than 100. The aforementioned materials can be used, for example, for the production of plastic parts, such as films, sheets, tubes, hollow or solid bodies, bottles, conduits or tanks.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des matériaux comprenant une matrice thermoplastique et au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur à 100. Ces matériaux peuvent notamment être utilisés pour la fabrication de pièces plastiques, tel que par exemple des films, feuilles, tubes, corps creux ou plein, bouteilles, conduites ou réservoirs.

## Matériau thermoplastique comprenant des composés lamellaires nanométriques

- 5 La présente invention concerne des matériaux comprenant une matrice thermoplastique et au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur à 100. Ces matériaux peuvent notamment être utilisés pour la fabrication de pièces plastiques, tel que
- 10 par exemple des films, feuilles, tubes, corps creux ou plein, bouteilles, conduites ou réservoirs.

### ART ANTERIEUR

- Il est connu de l'art antérieur d'utiliser des charges pour modifier certaines
- 15 propriétés des matrices thermoplastiques, tel que notamment les propriétés barrières aux gaz ou aux liquides ou les propriétés mécaniques.

Pour la diminution de la perméabilité on peut notamment ajouter à la matrice thermoplastiques des nanocharges lamellaires. Une telle diminution de perméabilité est attribuée à un effet de « tortuosité » provoquée par les

20 nanocharges lamellaires. En effet, les gaz ou les liquides doivent parcourir un chemin beaucoup plus long du fait de ces obstacles arrangés en strates successives. Les modèles théoriques considèrent que les effets barrières sont d'autant plus prononcé que le facteur de forme, c'est à dire le rapport longueur/épaisseur, est élevé.

- 25 Les nanocharges lamellaires les plus explorées aujourd'hui sont des argiles de type smectites, principalement la montmorillonite. La difficulté de mise en œuvre réside tout d'abord dans la séparation plus ou moins poussée de ces feuillets individuels, c'est à dire l'exfoliation, et de leur distribution, dans le polymère. Pour
- 30 aider l'exfoliation on utilise une technique dite d'intercalation qui consiste à faire gonfler les cristaux par des cations organiques, généralement des ammoniums quaternaires, qui viennent compenser la charge négative des feuillets. Ces aluminosilicates cristallins lorsqu'ils sont exfoliés dans une matrice

thermoplastique se présentent sous forme de lamelles individuelles dont le facteur de forme atteint des valeurs de l'ordre de 500 ou plus.

Ainsi, jusqu'à maintenant, il a été proposé dans l'art antérieur d'utiliser les nanocharges lamellaires sous leur formes exfoliées dans la matrice finale pour  
5 augmenter les propriétés barrières des matériaux. Toutefois, le traitement d'intercalation est coûteux, et les dispersions obtenues sont difficile à mettre en œuvre dans les matrices thermoplastiques.

Il est ainsi souhaitable de mettre au point des charges qui permettent d'obtenir des niveaux d'imperméabilité efficaces pour les matrice thermoplastiques, tout en  
10 évitant les inconvénients mentionnés précédemment.

Alternativement, pour augmenter les propriétés mécaniques de matrices thermoplastiques, on peut ajouter des charges, telles que des fibres de verre ou du talc par exemple. Toutefois, l'ajout de ce type de charges à des proportions importantes pour obtenir des propriétés mécaniques requises augmente la  
15 densité des matériaux obtenus.

Il existe ainsi un besoin de mettre en évidence des charges qui peuvent être ajoutés en faible quantité dans les matrices tout en préservant un niveau correct quant aux propriétés mécaniques.

## 20 L'INVENTION

La demanderesse a mis en évidence de manière tout à fait surprenante que des matériaux à base de matrice thermoplastique comprenant des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium, sous la forme de composés lamellaires nanométriques, non exfoliés, présentaient de bonnes  
25 propriétés barrières aux liquides et au gaz, et/ou de bonnes propriétés mécaniques, tel que par exemple un bon compromis module/choc, et/ou une tenue thermique permettant sa manipulation et son utilisation à de hautes températures.

Les particules selon la présente invention se présentent dans la matrice thermoplastique sous la forme de composés lamellaires nanométriques, c'est-à-dire sous la forme d'un empilement de plusieurs feuillets.

L'utilisation d'un composé lamellaire nanométrique dans une matrice thermoplastique présente l'avantage de faiblement modifier la rhéologie de ladite

matrice thermoplastique. Les compositions thermoplastiques obtenues possèdent ainsi des qualités de fluidités et mécaniques requises dans l'industrie de transformation de ces polymères.

- On entend par composition à propriétés barrières aux gaz et liquides, une
- 5 composition qui présente une perméabilité réduite vis-à-vis d'un fluide. Selon la présente invention, le fluide peut être un gaz ou un liquide. Parmi les gaz auxquels la composition présente une perméabilité faible on peut citer notamment l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Comme liquides auxquels la composition est imperméable, on peut citer les solvants apolaires, notamment les
- 10 solvants représentatifs des essences tels que le toluène, l'isooctane et/ou les solvants polaires tels que l'eau et les alcools.

### **EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION**

- La présente invention concerne une composition comprenant au moins une
- 15 matrice thermoplastique et des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium, dans laquelle au moins 50 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100.

- On entend par composé lamellaire nanométrique, un empilement de plusieurs
- 20 lamelles, présentant une épaisseur de l'ordre de plusieurs nanomètres.

Le composé lamellaire nanométrique selon l'invention peut être non-intercalé ou bien intercalé par un agent d'intercalation, également appelé agent de gonflement.

- On entend par facteur de forme, le rapport de la dimension la plus grande, généralement la longueur, sur l'épaisseur du composé lamellaire nanométrique.
- 25 Préférentiellement, les particules de composés lamellaires nanométriques présentent un facteur de forme inférieur ou égal à 50, plus préférentiellement inférieur ou égal à 10, particulièrement inférieur ou égal à 5. Préférentiellement, les particules de composés lamellaires nanométriques présentent un facteur de
- 30 forme supérieur ou égal à 1.

On entend au sens de la présente invention un composé nanométrique un composé ayant une dimension inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Généralement, les particules de composés lamellaires nanométriques de l'invention présentent une longueur

comprise entre 50 et 900 nm, préférentiellement entre 100 et 600 nm. ; une largeur comprise entre 100 et 500 nm ; et une épaisseur comprise entre 50 et 200 nm (la longueur représentant la dimension la plus longue). Les différentes dimensions du composé lamellaire nanométrique peuvent être mesurées par

5 microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB).

Généralement, la distance entre les lamelles du composé lamellaire nanométrique est comprise entre 5 et 15 Å, préférentiellement entre 7 et 10 Å. Cette distance entre les lamelles peut être mesurée par des techniques d'analyse cristallographiques, telle que par exemple une diffraction des rayons X.

10 Selon la présente invention, 50 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100. Les autres particules peuvent être notamment sous la forme de lamelles individuelles, par exemple obtenues par exfoliation d'un composé lamellaire nanométrique.

15 Préférentiellement, au moins 80 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100, plus préférentiellement environ 100 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100.

20 Les particules selon l'invention peuvent éventuellement être assemblées sous forme d'agrégats et/ou d'agglomérats dans la matrice thermoplastique. Ces agrégats et/ou agglomérats peuvent notamment présenter une dimension supérieur au micron.

On peut également utiliser pour la présente invention des particules à base de

25 phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium de composés lamellaires nanométriques hydratés, tel que par exemple des composés mono-hydratés ou bi-hydratés.

Préférentiellement, on utilise selon la présente invention du phosphate de zirconium, tel que l' $\alpha$ -ZrP de formule  $Zr(HPO_4)_2$  ou du  $\gamma$ -ZrP de formule

30  $Zr(H_2PO_4)_2(HPO_4)$ .

Il est également possible selon l'invention de procéder à un traitement par un composé organique des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium avant introduction dans la matrice thermoplastique,

notamment par un composé aminosilane, tel que par exemple le 3-aminopropyléthoxysilane, ou un composé alkylamine, tel que par exemple la pentylamine.

La composition selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 30 % en poids de  
5 particules selon l'invention par rapport au poids total de la composition, préférentiellement moins de 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10 % en poids, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids, particulièrement de 0,3 à 3 % en poids, tout particulièrement de 1 à 3 % en poids.

La composition de l'invention comprend comme principal constituant une matrice  
10 thermoplastique comprenant au moins un polymère thermoplastique. Les polymères thermoplastiques sont préférentiellement choisis dans le groupe comprenant : les polyamides, les polyester, les polyoléfines, les poly(arylène) oxydes, les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères.

Comme polymères préférés de l'invention, on peut citer les polyamides et  
15 copolyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides  
20 linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères.

Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame. Selon un mode de réalisation préférentiel de  
25 l'invention, la matrice thermoplastique est un polyamide choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 11, le polyamide 12, le polymétaxylylènediamine (MXD6), les mélanges et copolymères à base de ces polyamides.

Comme autre matière polymérique, on peut également citer les polyoléfines, tels  
30 que le polyéthylène, le polypropylène, le polyisobutylène, le polyméthylpentène, leurs mélanges et/ou copolymères. On préfère notamment le polypropylène qui peut être de type atactique, syndiotactique ou isotactique. Le polypropylène peut notamment être obtenu par polymérisation de propylène avec éventuellement de

l'éthylène, de façon à obtenir un copolymère de polypropylène. On utilise préférentiellement le polypropylène homopolymère isotactique.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre des particules de composé lamellaire nanométrique comprenant un agent  
5 d'intercalation qui s'intercale entre les lamelles des particules et/ou un agent d'exfoliation qui est capable d'exfolier les lamelles des particules, de façon à complètement séparer les lamelles les unes des autres, pour obtenir des lamelles élémentaires. Ces particules peuvent être des composés lamellaires nanométriques à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium,  
10 ou tout autre type de composé tel que : les argiles naturelles ou synthétiques du type smectites comme par exemple les montmorillonites, laponites, lucentiles, saponites, les silices lamellaires, les hydroxydes lamellaires, les phosphates aciculaires, les hydrotalcites, les apatites et les polymères zéolitiques.

Les agents d'intercalation et/ou d'exfoliation peuvent être choisis parmi le groupe  
15 constitué par : NaOH, KOH, LiOH, NH<sub>3</sub>, les monoamines tels que la n-butylamine, les diamines telles que l'hexaméthylène diamine, la méthyl-2-pentaméthylène diamine, les aminoacides tels que l'acide amino-caproïque et l'acide amino-undécanoïque, et les amino-alcools tels que la triéthanolamine.

La composition de l'invention peut également comprendre d'autres additifs  
20 généralement utilisés dans des compositions à base de matrice thermoplastique, tel que par exemple : des stabilisants, des nucléants, des plastifiants, des ignifugeants, des stabilisants par exemple du type HALS, des antioxydants, des anti-UV, des colorants, des azurants optiques, des lubrifiants, des agents anti-collage (anti-blocking), des agents matifiants tel que l'oxyde de titane, des agents  
25 de mise en œuvre, des élastomères ou des compositions d'élastomères, par exemple des copolymères éthylène propylène fonctionnalisés éventuellement par greffage (anhydride maléique, glycidyle), des copolymères d'oléfine et d'acryliques ou des copolymères de méthacrylate de butadiène et de styrène, des agents d'adhésion, par exemple des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique  
30 permettant l'adhésion sur du polyamide, des agents dispersants, des capteurs ou absorbeurs d'oxygène actifs, et/ou des catalyseurs.

La composition de l'invention peut également comprendre des additifs de renfort minéraux tels que les argiles alumino-silicates (intercalées ou non, exfoliées ou

non), les kaolin, les talcs, les carbonates de calcium, les fluoro-micas, les phosphate des calcium et dérivés, les renforts fibreux tels que les fibres de verre, les fibres d'aramides et les fibres de carbone.

Toute méthode connue de l'homme du métier permettant d'obtenir une dispersion  
5 de composés dans une composition thermoplastique peut être utilisée pour réaliser la composition selon la présente invention.

Un premier procédé consiste à mélanger au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques, avec des monomères et/ou oligomères d'une matrice  
10 thermoplastique, avant ou pendant l'étape de polymérisation, et à procéder ensuite à la polymérisation. Les procédés de polymérisation mis en œuvre dans le cadre de ce mode de réalisation sont les procédés usuels. La polymérisation peut être interrompue à un degré d'avancement moyen et/ou être poursuivie à l'état solide par des techniques connues de post-condensation.

15 Un autre procédé consiste à mélanger au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques avec une matrice thermoplastique, notamment sous forme fondue, et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement, par exemple dans un dispositif d'extrusion, afin de réaliser une bonne dispersion.  
20 Pour ce faire, on peut utiliser une extrudeuse bi-vis de type ZSK30 dans lequel on introduit un polymère à l'état fondu et le composé lamellaire nanométrique selon l'invention, par exemple, sous forme de poudre. Il est possible que ladite poudre comprennent des agrégats et/ou agglomérats de particules selon l'invention.

Un autre procédé consiste à mélanger une matrice thermoplastique, notamment  
25 sous forme fondue, et au moins une composition, tel que par exemple un mélange concentré, comprenant au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques, et une matrice thermoplastique, ladite composition pouvant être préparée par exemple selon l'un des procédés décrits précédemment.

30 Il n'y a pas de limitation à la forme sous laquelle le composé lamellaire nanométrique puisse être introduit dans le milieu de synthèse du polymère thermoplastique, ou dans un polymère thermoplastique fondu. Dans le cadre de matériaux barrière à base de polyamide, un mode de réalisation avantageux

consiste à introduire dans le milieu de polymérisation une dispersion dans de l'eau du composé lamellaire nanométrique. Dans le cadre de matériaux à base de polypropylène, un mode de réalisation avantageux consiste à mélanger la matrice polypropylène, préférentiellement à l'état fondu, avec une poudre de composé lamellaire nanométrique.

Les composés lamellaires nanométriques utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent être non-intercalés et/ou intercalés. Dans tous les cas, l'ajout d'un agent d'intercalation et/ou d'exfoliation dans le composé lamellaire nanométrique ne doit pas conduire à une exfoliation totale dudit composé lamellaire nanométrique de façon à obtenir la composition selon l'invention telle que définie précédemment.

L'invention concerne également des articles obtenus par mise en forme de la composition de l'invention, par toute technique de transformation thermoplastique, comme par exemple par extrusion, tel que par exemple extrusion de feuilles et films ou extrusion soufflage ; par moulage tel que par exemple moulage par compression, moulage par thermoformage ou par rotomoulage ; par injection tel que par exemple par moulage par injection ou par injection soufflage.

Les articles préférés de l'invention sont notamment les pièces, films, feuilles, tubes, corps creux ou plein, bouteilles, conduites et/ou réservoirs. Ces articles peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que par exemple l'automobile, tels que les conduites ou réservoirs pour carburants, les rampes d'injection, les pièces entrant en contact avec des essences telles que des éléments de pompes, les contenants, l'emballage, tel que par exemple l'emballage de denrées alimentaires solide ou liquide, l'emballage de cosmétiques, les bouteilles et les films. Ces articles peuvent également être utilisés pour l'emballage de matières premières, par exemple des composites thermodurcissables à base de polyester chargés par des fibres de verre, pour moulage, des feuilles de bitume, ou encore comme film de protection ou de séparation lors d'opération de transformation, par exemple pour moulage sous vide.

La composition selon la présente invention peut être déposée, ou associée avec un autre substrat, tel que des matériaux thermoplastiques pour la fabrication d'articles composites. Ce dépôt ou cette association peut se faire par les

méthodes connues de co-extrusion, de lamination, d'enduction, de surmoulage, de co-injection et d'injection soufflage multicouche. Des structures multicouches peuvent être formées d'une ou de plusieurs couches de matériau selon l'invention. Ces couches peuvent être associées par des couches de liant de co-extrusion à une ou plusieurs autres couches d'un ou de plusieurs polymères thermoplastiques, par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polychlorure de vinyle, le polyéthylène téréphtalate.

Les films ou feuilles ainsi obtenus peuvent être mono-étirés ou bi-étirés selon les techniques connues de transformation des thermoplastiques. Les feuilles ou les plaques peuvent être découpées, thermoformées et/ou estampées afin de leur donner la forme voulue.

Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Exemple 1 : Préparation d'un composé à base de phosphate de zirconium cristallisé.**

On utilise les réactifs suivants :

- acide chlorhydrique (36 % d = 1,19)
- acide phosphorique (85 % d = 1,695)
- eau désionisée
- oxychlorure de zirconium (sous forme poudre) à 32,8 % en  $ZrO_2$ .

Etape a) : précipitation

On prépare au préalable une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 mol/l en  $ZrO_2$ .

Dans un réacteur agité de 1 litre on ajoute à température ambiante :

- |                       |        |
|-----------------------|--------|
| - Acide chlorhydrique | 50 ml  |
| - Acide phosphorique  | 50 ml  |
| - Eau désionisée      | 150 ml |

Après agitation du mélange on ajoute de façon continue avec un débit de 5,7 ml/min, 140 ml de la solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 moles.

L'agitation est maintenue pendant 1 heure après la fin d'ajout de la solution d'oxychlorure de zirconium.

Après élimination des eaux-mères, on lave le précipité par centrifugation à 4500 t/min, avec 1200 ml de  $H_3PO_4$  à 20 g/l puis avec de l'eau désionisée, jusqu'à  
5 atteindre une conductivité de 6,5 mS du surnageant. On obtient un gâteau à base de phosphate de zirconium.

Etape b) : Cristallisation

Le gâteau est dispersé dans 1 litre de solution aqueuse d'acide phosphorique 10 M, la dispersion ainsi obtenue est transférée dans un réacteur de 2 litres puis  
10 chauffée à 115°C. Cette température est maintenue pendant 5 heures. La dispersion obtenue est lavée par centrifugation avec de l'eau désionisée jusqu'à une conductivité inférieure à 1 mS pour le surnageant. On obtient un gâteau à base de phosphate de zirconium cristallisé. Le gâteau issu de la dernière centrifugation est redispersé dans l'eau de façon à obtenir une solution donnant  
15 un extrait sec voisin de 20 %, le pH de la dispersion est compris entre 1 et 2.

On obtient une dispersion d'un composé cristallisé à base de phosphate de zirconium, dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Taille et morphologie des particules : l'analyse au Microscope Electronique à Transmission (MET) met en évidence l'obtention d'une structure lamellaire dont  
20 les lamelles présentent une taille comprise entre 100 et 200 nm. Les particules sont constituées d'un empilement de lamelles sensiblement parallèles, l'épaisseur des empilements selon la direction perpendiculaire aux plaquettes étant comprise entre 50 et 200 nm.

- L'analyse DRX met en évidence l'obtention de la phase cristallisée  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 1$   
25  $H_2O$  ( $\alpha$ ZrP)

- Extrait Sec: 18,9 % (en poids)

- pH : 1,8

- Conductivité : 8 mS

30 Exemple 2 : Procédé de fabrication d' $\alpha$ ZrP intercalé par une base organique (Etape c)

Le produit issu de l'exemple 1 est neutralisé par ajout d'hexaméthylène diamine (HMD) : à la dispersion on ajoute une solution aqueuse de HMD à 70% jusqu'à

obtention d'un pH de 5. La dispersion ainsi obtenue est homogénéisée à l'aide d'un Ultraturax. L'extrait sec final est ajusté par ajout d'eau désionisée (extrait sec: 15 % en poids). Le produit obtenu est appelé ZrPi (HMD).

5 Exemple 3 : Matériau à base de polyamide

On synthétise un polyamide 6 ayant un indice de viscosité de 200 ml/g mesuré dans l'acide formique (Norme ISO EN 307) à partir de caprolactame selon un procédé classique. Ce polyamide 6 est appelé matériau A. Les granulés obtenus sont appelés granulés A.

- 10 On synthétise également un polyamide 6 ayant un indice de viscosité de 200 ml/g mesuré dans l'acide formique (Norme ISO EN 307) à partir de caprolactame selon un procédé classique, en introduisant dans le milieu de polymérisation une dispersion aqueuse comprenant soit du ZrPi HMD de l'exemple 2, soit du ZrP de l'exemple 1. On introduit ainsi 1 % ou 2 % en poids de ZrP ou ZrPi HMD, par
- 15 rapport au poids total du polyamide.

Après polymérisation, les différents polymères sont mis en forme de granulés. Les granulés B comprennent du ZrP de l'exemple 1. Les granulés C comprennent du ZrPi HMD de l'exemple 2. Les granulés sont lavés pour éliminer le caprolactame résiduel. Dans ce but, les granulés sont immergés dans de l'eau à ébullition

20 pendant deux fois 8 heures, puis sont séchés sous vide primaire (< 0,5 mbar) pendant 16 heures à 110°C.

Une analyse en microscopie à transmission des granulés B montre que le ZrP introduit lors de la polymérisation du polyamide reste sous forme de composé lamellaire nanométrique (feuillets) dans la matrice polyamide. Il n'y a donc pas eu

25 d'exfoliation du ZrP lors de la polymérisation. Le facteur de forme calculé à partir des mesures de l'épaisseur et de la longueur des composés lamellaires nanométriques est de 3.

Une analyse en microscopie à transmission des granulés C montre que le ZrPi HMD introduit lors de la polymérisation du polyamide conduit à l'exfoliation totale

30 du ZrP sous forme de lamelles individuelles de ZrP dans la matrice polyamide. Le facteur de forme calculé à partir des mesures de l'épaisseur et de la longueur des lamelles est de 250.

Des éprouvettes sont fabriquées à partir des granulés A, B ou C. Les éprouvettes ont une largeur de 10 mm, une longueur de 80 mm et une épaisseur de 4 mm. Les éprouvettes sont conditionnées à 28°C et à 0 % d'humidité relative.

- Différents tests ont été réalisés sur les éprouvettes selon les méthodes de mesure indiquées ci-dessous pour déterminer les propriétés mécaniques des matériaux :
- Température de déformation sous charge (HDT-Heat Déflexion Temperature) mesurée selon la norme ISO 75, sous charge de 1,81 N/mm<sup>2</sup>.
  - Module mesuré au pendule choc avec une distance entre appuis de 60 mm, une masse de marteau de 824 g (énergie de 2 Joules) et un angle de départ de 160°.
- Les mesures réalisées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1

Echantillons	Module Choc (MPa)	Température de déformation sous charge (°C)
Matériau A (PA 6)	3852	58
PA 6 + ZrPi (HMD) 1 %	4451	85
PA 6 + ZrP 1 %	4670	87

- L'index de fluidité en fondu (Melt Flow Index) est mesuré selon la norme ISO 133 après séchage du polymère une nuit à 110°C sous 0,267 mbars, le viscosimètre utilisé est un Göttfert MPSE avec une filière de 2 mm. Le MFI est exprimé en g/10 min. Les mesures sont réalisées à 275°C avec une charge de 2160 g.

Tableau 2

Composé	MFI
Matériau A (PA 6)	27,7
PA 6 + 2 % ZrP	23,5
PA 6 + 2 % ZrPi (HMD)	12,2

#### Exemple 4 : Préparation de tubes en matériau plastique

Les granulés A, B ou C issus de l'exemple 3 sont mis en forme par extrusion sur un appareillage de marque Mac.Gi type TR 35/24 GM, les tubes réalisés ayant

une épaisseur de 1 mm (diamètre externe de 8 mm ; diamètre interne de 6 mm).  
Le diamètre et l'épaisseur des tubes étant mesurées avant la réalisation des tests de perméabilité.

Les tubes réalisés comprennent 3 couches identiques (couche intérieure,  
5 extérieure et centrale).

Les caractéristiques de la mise en œuvre sont les suivantes (les valeurs sont données respectivement pour les couches intérieure, extérieure et centrale) :

- température de l'extrudeuse : 230 / 230 / 230 °C
- vitesse de vis : 8 / 9 / 3 rpm
- 10 - couple moteur : 4,7 / 3,8 / 4,6 Ampères
- pression en sortie d'extrusion : 2000 / 1900 / 2200 psi (pound square inch)
- vide : - 0,2 bar

Les tubes sont ensuite stockés 48h à 23°C et 0% RH (humidité relative).

La contrainte à la rupture est mesurée sur un Instron 4500 (cellule de force 100  
15 KN), vitesse de traverse : 50 mm/min, écartement initial des mors : 40 mm. Les mesures sont calculées sur la base de la charge divisée par la surface circulaire du tube sur une moyenne de 5 échantillons.

Les mesures mécaniques sont mentionnées dans le tableau suivant :

20

Tableau 3

Echantillons	Contrainte à la rupture (N/mm <sup>2</sup> )
Matériau A (PA 6)	49
PA 6 + ZrPi (HMD) 2 %	61
PA 6 + ZrP 2 %	85

#### Exemple 5 : Perméabilité à l'essence M15 et à l'essence sans plomb

La perméabilité des différents matériaux à l'essence M15 a été évaluée par mesure de la perte de poids en fonction du temps. Les différents tubes de  
25 l'exemple 4 sont séchés dans une étuve sous vide à 70 °C pendant 12 heures. On remplit les différents tubes avec de l'essence M15 ou de l'essence sans plomb et on bouche lesdits tubes. Les tubes ainsi remplis sont pesés sur une balance de précision. Les tubes sont ensuite placés dans une étuve à 40°C

pendant 45 jours. A intervalles de temps réguliers les tubes sont pesés et la perte en masse notée. La perméabilité est donc mesurée en statique.

L'essence M15 est constituée en volume de : 15% de méthanol, 42,5% de toluène, et 42,5% d'isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane).

- 5 La courbe perte de poids en fonction du temps se décompose en deux phases : une première phase d'induction (correspondant à la diffusion du fluide à travers la paroi du tube), puis une deuxième phase de diminution du poids des tubes (correspondant au passage d'un ou des fluides à travers la paroi du tube). La perméabilité, mesurée en g.mm/m<sup>2</sup>/jour, est calculée à partir de la pente de la
10. deuxième phase.

Avec l'essence M15, on observe au cours du temps que les tubes sont d'abord perméables au méthanol (le méthanol passe en premier à travers les parois des tubes) ; et ensuite perméables au mélange le toluène + isooctane (qui passe ensuite à travers les parois des tubes).

15

Tableau 4

Composés	Perméabilité méthanol	Perméabilité toluène + Isooctane	Perméabilité essence sans plomb
Matériau A (PA 6)	92	5,4	0,6
PA 6 + 1 % ZrP	34	2,28	0,27

Exemple 6 : Film barrière comprenant du phosphate de zirconium.

- Les granulés de polymère issus de l'exemple 3 sont mis en forme par extrusion
- 20 sur un appareillage de marque CMP.

Les caractéristiques de la mise en œuvre sont les suivantes :

- température de l'extrudeuse : entre 260 et 290°C
- vitesse de vis : 36 rpm
- couple moteur : 8-10 Ampères
- 25 - vitesse de tirage variable (épaisseurs de film entre 50 et 70 µm)

Plusieurs films ont été obtenus ayant une épaisseur de 50 à 70 µm.

Les films sont conditionnés 48 heures à 23°C, la RH (humidité relative) allant de 0% à 90% avant d'être soumis à la détermination de leur perméabilité à

l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'eau, selon les procédures décrites ci-dessous :

*Perméabilité à l'oxygène :*

- On mesure le coefficient de transmission de l'oxygène selon la norme ASTM  
5 D3985 dans les conditions particulières suivantes.

Conditions de mesure :

- Température : 23°C
- Humidité : 0%, 50 %, 90 % RH
- Mesures avec 100 % d'oxygène sur 3 éprouvettes de 0,5 dm<sup>2</sup>
- 10 - Temps de stabilisation : 24 h
- Appareil de mesure : Oxtran 2/20

*Perméabilité au dioxyde de carbone :*

Mesure du coefficient de transmission du dioxyde de carbone selon le document ISO DIS 15105-2 Annexe B (méthode à détection chromatographique).

- 15 Conditions de mesure :

- Température : 23°C
- Humidité : 0 % RH
- Mesures sur 3 éprouvettes de 0,5 dm<sup>2</sup>
- Temps de stabilisation : 48 h
- 20 - Appareil de mesure : Oxtran 2/20

Conditions chromatographiques :

- Four : 40°C
- Colonnes : Porapak Q
- Détection par ionisation de flamme, le détecteur étant précédé par un four de  
25 méthanisation.

Etalonnage du chromatographe avec des gaz étalons à concentration connue en dioxyde de carbone.

*Perméabilité à la vapeur d'eau :*

- Détermination du coefficient de transmission de la vapeur d'eau selon la norme  
30 NF H 00044 (appareil LYSSY).

Conditions de mesure :

- Température : 38°C
- Humidité : 90 % RH

- Mesures sur 3 éprouvettes de 0,5 dm<sup>2</sup>

Etalonnage avec des films de référence ayant une perméabilité calibrée de 26,5, 14 et 2,1 g/m<sup>2</sup>.24h.

5

Tableau 5

Composés	Matériau A (PA 6)	PA6 + 2% ZrP	PA6 + 2% ZrPi(HMD)
Perméabilité O <sub>2</sub> – 0% RH (cm <sup>3</sup> .mm/m <sup>2</sup> .24h.bar)	0,96	0,2	0,23
Perméabilité O <sub>2</sub> – 50% RH (cm <sup>3</sup> .mm/m <sup>2</sup> .24h.bar)	0,6	0,17	0,24
Perméabilité O <sub>2</sub> – 90% RH (cm <sup>3</sup> .mm/m <sup>2</sup> .24h.bar)	1,59	0,55	0,80
Perméabilité CO <sub>2</sub> – 0% RH (cm <sup>3</sup> .mm/m <sup>2</sup> .24h.bar)	4,18	0,57	0,98
Perméabilité H <sub>2</sub> O – 90% RH (g.mm/m <sup>2</sup> .24h.bar)	8,31	4,07	5,85

#### Exemple 7 : Procédé de fabrication de poudre d' $\alpha$ ZrP

On procède à la préparation  $\alpha$ ZrP comme mentionné à l'exemple 1 hormis le fait que lors de l'étape de cristallisation de l'étape b) on disperse le gâteau dans 1 litre d'une solution aqueuse d'acide phosphorique 12,6 M, la dispersion ainsi obtenue étant transférée dans un réacteur de 2 litres puis chauffée à 125°C. Les autres étapes du procédé sont conservées.

On obtient ainsi un  $\alpha$ ZrP similaire à l'exemple 1 avec toutefois l'obtention d'une structure lamellaire dont les lamelles présentent une taille comprise entre 300 et 500 nm.

La dispersion est ensuite séchée en étuve 15h à 90°C. Le produit sec ainsi est une poudre appelée ZrP.

#### Exemple 8 : Procédé de fabrication de poudre d' $\alpha$ ZrP traité par une aminosilane

La dispersion avant séchage de l'exemple 7 est traitée par ajout de 3-aminopropyltriethoxysilane (aminosilane) : à la dispersion on ajoute l'aminosilane

jusqu'à neutralisation complète des protons ( $N/P=1$ ). La dispersion ainsi obtenue est lavée pour éliminer l'alcool résiduel puis séchée en étuve pendant 15h à 90°C. Le produits ainsi obtenu est appelé ZrP/aminosilane.

5 Exemple 9 : Matériau à base d'une résine polypropylène homopolymère

On réalise un nanocomposite à base de polypropylène (PP) et de ZrP des exemples 7 ou 8 dans les conditions suivantes. On réalise un mélange comprenant 96,8 % de résine polypropylène homopolymère isotactique en granulés d'indice de fluidité en fondu (selon la norme ISO 1133) de 3g/10min à 10 230°C sous 2,16 kg de charge, 3% de charge minérale séchée en étuve 16h à 90°C et 0,2 % d'agent antioxydant Irganox B225, dans un malaxeur Brabender équipé de rotors W50 avec une vitesse de rotation des rotors de 125RPM, un coefficient de remplissage de 0.7, une température de cuve de 150°C, pendant un temps de 5min. Les mélanges ainsi obtenu sont thermoformés dans une presse 15 pendant 10 minutes à 200°C sous une pression de 200 bars puis refroidis 4 minutes à 200 bars à 15°C pour former des plaques de 100 mm par 100 mm par 4 mm. Des éprouvettes de dimension 80 mm par 10 mm par 4 mm sont ensuite découpées.

Une analyse en microscopie à transmission des éprouvettes montre que le ZrP et 20 le ZrP/aminosilane introduit dans le polypropylène reste sous forme de composé lamellaire nanométrique (feuillets) avec un facteur de forme inférieur à 100.

Ces éprouvettes sont caractérisées en flexion trois points, selon la norme ISO 178 et en choc Charpy entaillé selon la norme ISO 179.

Les conditions d'essais utilisées sont les suivantes :

- 25 - Flexion trois points : 5 éprouvettes de dimensions ISO testées à 23°C dans les conditions établies par la norme ISO 178.
- Choc Charpy entaillé : 5 éprouvettes de dimensions ISO entaillées à l'aide d'une lame taillée à 45° et ayant un rayon de courbure de 0,25 mm sont testées à 23°C dans les conditions établies par la norme ISO 179.
- 30 - Densité : calculé à partir des densités des différents composants.

Dans cet exemple, la résine polypropylène vierge a été mise en œuvre et évaluée dans les mêmes conditions que les résines chargées. Les mesures réalisées sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6

Echantillon	Densité	Module de flexion (Gpa)	Résistance aux chocs entaillé (KJ/m <sup>2</sup> )
PP homopolymère	0,92	1,37	4,6
PP + Talc 20 %	1,06	2,43	3
PP + ZrP (exemple 7) 3%	0,94	1,35	6,7
PP + ZrP/aminosilane (exemple 8) 3%	0,94	1,53	5,5

On observe ainsi une augmentation des propriétés mécaniques, notamment le module et/ou la résistance aux chocs, avec le polypropylène chargé ZrP de l'invention présentant une densité similaire au polypropylène non chargé. Il apparaît de plus que les polypropylènes chargés ZrP de l'invention présentent des propriétés de résistance à la rayure et des déformations à la rupture en tension augmentées par rapport à la résine polypropylène vierge mise en œuvre et évaluée dans les mêmes conditions.

**REVENDEICATIONS**

1. Composition comprenant au moins une matrice thermoplastique et des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium,  
5 caractérisé en ce qu'au moins 50 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules de  
10 composés lamellaires nanométriques présentent un facteur de forme inférieur ou égal à 50.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que les particules de composés lamellaires nanométriques présentent un  
15 facteur de forme inférieur ou égal à 10.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'au moins 80 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100.  
20
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que 100 % en nombre des particules sont sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur ou égal à 100.
- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,01 à 30 % en poids de particules par rapport au poids total de la composition.
- 30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 5 % en poids de particules par rapport au poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé lamellaire nanométrique est à base de phosphate de zirconium.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des particules sous la forme de composés lamellaires nanométriques comprenant un agent d'intercalation et/ou d'exfoliation.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est composée d'au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant : les polyamides, les polyesters, les polyoléfines, les poly(arylène) oxydes, les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères.
- 15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un polyamide choisi dans le groupe comprenant : les polyamides 6, les polyamides 66, les polyamides 11, les polyamides 12, les polymétaxylylènediamines, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides.
- 20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est une polyoléfine choisie dans le groupe comprenant : le polyéthylène, le polypropylène, le polyisobutylène, le polyméthylpentène, leurs mélanges et/ou copolymères.
- 25 13. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, consistant à :
- mélanger au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques, avec
  - 30 des monomères et/ou oligomères d'une matrice thermoplastique, avant ou pendant l'étape de polymérisation ; et
  - procéder à la polymérisation de la matrice thermoplastique.

14. Procédé de fabrication d'une composition l'une quelconque des revendications 1 à 12, consistant à mélanger au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques, et une matrice thermoplastique.
- 5
15. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, consistant à mélanger au moins une matrice thermoplastique et une composition comprenant au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques, et une matrice thermoplastique.
- 10
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que les particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de
- 15 forme inférieur ou égal à 100.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que les particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques sont intercalés et/ou non-
- 20 intercalés.
18. Procédé de fabrication d'un article consistant à mettre en forme une composition obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, par un dispositif d'extrusion, de moulage ou d'injection.
- 25
19. Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
20. Article selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il est choisi dans le
- 30 groupe comprenant un film, une feuille, un tube, un corps creux ou plein, une bouteille, une conduite et un réservoir.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 novembre 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/096903 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08K 3/32,  
B65D 65/38, C08J 5/18

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/001013

(22) Date de dépôt international : 27 avril 2004 (27.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/05165 28 avril 2003 (28.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via 1°  
Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MATH-  
IEU, Olivier [FR/FR]; 8, La Grande Terre, F-69970  
Marennnes (FR). ECHALIER, Bruno [FR/FR]; 13, boule-  
vard du Montparnasse, F-75006 Paris (FR). LOUSTEAU,  
Bertrand [FR/FR]; 11, rue Coustou, F-75018 Paris (FR).

(74) Mandataire : VALENTINO, Cédric; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de  
Recherches de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons  
Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 14 juillet 2005

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 2004/096903 A3

(54) Title: THERMOPLASTIC MATERIAL COMPRISING NANOMETRIC LAMELLAR COMPOUNDS

(54) Titre : MATERIAU THERMOPLASTIQUE COMPRENANT DES COMPOSES LAMELLAIRES NANOMETRIQUES

(57) Abstract: The invention relates to materials comprising a thermoplastic matrix and at least particles based on phosphate of zirconium, titanium, cerium and/or silicon in the form of nanometric lamellar compounds having a shape factor of less than 100. The aforementioned materials can be used, for example, for the production of plastic parts, such as films, sheets, tubes, hollow or solid bodies, bottles, conduits or tanks.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des matériaux comprenant une matrice thermoplastique et au moins des particules à base de phosphate de zirconium, titane, cérium et/ou silicium sous la forme de composés lamellaires nanométriques présentant un facteur de forme inférieur à 100. Ces matériaux peuvent notamment être utilisés pour la fabrication de pièces plastiques, tel que par exemple des films, feuilles, tubes, corps creux ou plein, bouteilles, conduites ou réservoirs.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/FR2004/001013

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/32 B65D65/38 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K B65D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 942 298 A (KURODA TOSHIYA ET AL) 24 August 1999 (1999-08-24) cited in the application claims 1,6,10,12-14 column 2, lines 29-36 column 2, lines 49-55 column 4, line 33 column 5, lines 56,57 column 8, lines 56,62</p> <p>----- -/--</p>	<p>1,2,4-8, 10,13-16</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2005

Date of mailing of the international search report

02/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten

I Application No

PCT/FR2004/001013

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/066558 A (RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.A; PEDUTO, NICOLANGELO; PARK, JUNG, HOON;) 29 August 2002 (2002-08-29) claims 1,3,7,11,14,19-21 page 4, lines 26,27 page 9, lines 1,2 page 9, lines 26,32 page 11, lines 2,11,17 page 11, lines 15-23 page 12, lines 16-37 -----	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/001013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5942298	A	24-08-1999	JP 3344190 B2	11-11-2002
			JP 9157406 A	17-06-1997
			AU 718935 B2	04-05-2000
			AU 7419296 A	12-06-1997
			CA 2191804 A1	06-06-1997
			CN 1159390 A ,C	17-09-1997
			DE 69603690 D1	16-09-1999
			DE 69603690 T2	06-04-2000
			EP 0778153 A1	11-06-1997
			ES 2136359 T3	16-11-1999
			TW 403699 B	01-09-2000
			JP 3129212 B2	29-01-2001
			JP 9215959 A	19-08-1997
WO 02066558	A	29-08-2002	FR 2821081 A1	23-08-2002
			WO 02066558 A1	29-08-2002
			JP 2004536160 T	02-12-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No  
PCT/FR2004/001013

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08K3/32 B65D65/38 C08J5/18		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08K B65D C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
<b>X</b>	US 5 942 298 A (KURODA TOSHIYA ET AL) 24 août 1999 (1999-08-24) cité dans la demande revendications 1,6,10,12-14 colonne 2, ligne 29-36 colonne 2, ligne 49-55 colonne 4, ligne 33 colonne 5, ligne 56,57 colonne 8, ligne 56,62 <div style="text-align: center;">----- -/--</div>	1,2,4-8, 10,13-16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 mai 2005</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">02/06/2005</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Rose, E</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: internationale No  
PCT/FR2004/001013

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 02/066558 A (RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.A; PEDUTO, NICOLANGELO; PARK, JUNG, HOON;) 29 août 2002 (2002-08-29) revendications 1,3,7,11,14,19-21 page 4, ligne 26,27 page 9, ligne 1,2 page 9, ligne 26,32 page 11, ligne 2,11,17 page 11, ligne 15-23 page 12, ligne 16-37 -----</p>	1-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demi internationale No

PCT/FR2004/001013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5942298	A	24-08-1999	JP 3344190 B2	11-11-2002
			JP 9157406 A	17-06-1997
			AU 718935 B2	04-05-2000
			AU 7419296 A	12-06-1997
			CA 2191804 A1	06-06-1997
			CN 1159390 A ,C	17-09-1997
			DE 69603690 D1	16-09-1999
			DE 69603690 T2	06-04-2000
			EP 0778153 A1	11-06-1997
			ES 2136359 T3	16-11-1999
			TW 403699 B	01-09-2000
			JP 3129212 B2	29-01-2001
			JP 9215959 A	19-08-1997
WO 02066558	A	29-08-2002	FR 2821081 A1	23-08-2002
			WO 02066558 A1	29-08-2002
			JP 2004536160 T	02-12-2004